

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

AC

PUBLICATION NUMBER : 10182159
PUBLICATION DATE : 07-07-98

APPLICATION DATE : 18-12-96
APPLICATION NUMBER : 08338464

APPLICANT : TOSOH CORP;

INVENTOR : CHIBA KAZUYUKI;

INT.CL. : C01G 45/02 H01M 4/02 H01M 4/58 H01M 10/36 H01M 10/40

TITLE : LITHIUM MANGANATE AND ITS PRODUCTION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY
USING LITHIUM MANGANATE AS ANODE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a secondary battery excellent in cycling characteristics by using lithium manganate having a sulfur content at a specific level or less as an anodically active substance.

SOLUTION: This lithium manganate has a sulfur content essentially of \leq 1000ppm, preferably of \leq 500ppm, has a spinel structure, and is represented by the chemical formula: LiMn_2O_4 , etc. The method for producing the lithium manganate comprises mixing a manganese raw material with a lithium raw material and subsequently calcining the mixture. The lithium raw material is especially not limited, when forming the lithium manganate having a sulfur content of \leq 1000ppm, and includes LiCo_3 and LiNo_3 which are decomposed at a thermal treatment temperature and reacts with a Mn oxide. The manganese raw material is especially not limited, when forming the lithium manganate having a low sulfur content, and is preferably Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , $\gamma\text{-MnOOH}$, etc. The thermal treatment temperature is preferably 400-900°C, and the treatment time is preferably 1-40hr.

COPYRIGHT: (C) JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182159

(43) 公開日 平成10年(1998)7月7日

(51) Int.Cl.⁶
C 01 G 45/02
H 01 M 4/02
4/58
10/36
10/40

識別記号

F I
C 01 G 45/02
H 01 M 4/02
4/58
10/36
10/40

審査請求 未請求 請求項の数 7 ○ L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-338464

(71) 出願人 000003300

東ソ一株式会社

山口県新南陽市開成町1560番地

(22) 出願日 平成8年(1996)12月18日

(72) 発明者 前田 貢司

山口県新南陽市政所4丁目6番1-204号

(72) 発明者 吉田 節夫

山口県新南陽市長田町23番3号

(72) 発明者 千葉 和幸

山口県新南陽市政所4丁目6番6-104号

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガン酸化物及びその製造方法並びにそのリチウムマンガン酸化物を正極として使用するリチウム二次電池

(57) 【要約】

【構成】 本発明は、非水系電池用正極活性物質として使用するリチウム含有複合酸化物及びその製造方法並びにそのリチウム、マンガン酸化物を正極として使用するリチウム二次電池に関する物である。

【解決手段】 硫黄含有量が1,000 ppm以下である事を特徴とするリチウムマンガン酸化物、及びマンガン原料とリチウム原料を混合して加熱焼成する事を特徴とするリチウムマンガン酸化物を製造する方法、並びにそのリチウム、マンガン酸化物を正極として使用することを特徴とするリチウム二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】硫黄含有量が1,000 ppm以下である事を特徴とするリチウムマンガン酸化物。

【請求項2】請求項1に記載のリチウムマンガン酸化物がスピネル型構造である事を特徴とするリチウムマンガン酸化物。

【請求項3】請求項1又は請求項2に記載のリチウムマンガン酸化物の硫黄含有量が500 ppm以下である事を特徴とする請求項1記載のリチウムマンガン酸化物。

【請求項4】マンガン原料とリチウム原料を混合して加熱焼成する事を特徴とする請求項1～3に記載のリチウムマンガン酸化物を製造する方法。

【請求項5】請求項4に記載のリチウムマンガン酸化物の製造方法において、マンガン原料として、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 及び $\gamma-MnOOH$ の内、少なくとも1種を使用することを特徴とするリチウムマンガン酸化物の製造方法。

【請求項6】請求項1～3に記載のリチウムマンガン酸化物を正極として使用することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項7】請求項6に記載のリチウム二次電池において、初期容量が120 mAh/kgを越え、20サイクルの充放電後の容量が初期容量の90%以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電池用正極活物質として使用するリチウム含有複合酸化物及びその製造方法並びにそのリチウムマンガン酸化物を正極として使用するリチウム二次電池に関する物である。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型・軽量化に伴って、新しい高性能電池の出現が期待されている。この様な状況下、極めて高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池（以下、二次電池）が注目を浴びている。二次電池用正極活物質としてはバナジウム酸化物、コバルト酸化物、ニッケル酸化物、マンガン酸化物等が検討されている。この中でも、スピネル構造型リチウムマンガン酸化物（以下、リチウムマンガン酸化物）は、放電時に4V付近及び3V付近に平坦部分のある二段放電を示す事が知られ、4V付近の作動領域で可逆的にサイクルさせる事ができれば、高いエネルギーを取りだす事が期待できる。又、他の正極活物質に比べて資源的にも豊富であって、かつ安価であるという理由から、近年最も注目されている二次電池用正極活物質である。

【0003】従来のリチウムマンガン酸化物の製造方法としては、例えば、 SO_4^{2-} 含有量が0.6重量%以下（硫黄含有量として2,000 ppm以下）の電解二酸化マンガンと炭酸リチウムとを $Mn : Li = 2 : 1$ となるように混合し、900°Cで加熱し、 $LiMn_2O_4$ を合

成している（特開平5-21063）。しかし、この方法で得られたリチウムマンガン複合酸化物を正極に用了した二次電池は、初期容量が低く、さらに充放電を繰り返していくと、しだいに放電容量が減少してしまったという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、リチウムマンガン酸化物の新規な製造方法を提案し、さらにこの正極活物質を用いたサイクル特性に優れた二次電池を提供する事である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らが、鋭意検討した結果、従来よりリチウムマンガン酸化物の出発原料として用いられている二酸化マンガンは一般的に硫黄を3,000 ppm程度以上含有しており、この二酸化マンガンの代りに含有硫黄濃度の低いマンガン酸化物を用いて合成したりチウムマンガン酸化物の硫黄含有量を0.1～1,000 ppmとする事によって、従来よりもサイクル特性に優れる二次電池用正極活物質を見いだした。

【0006】以下、本発明を具体的に説明する。

【0007】本発明のリチウムマンガン複合酸化物中の硫黄含有量としては、1,000 ppm以下であること必須であるが、さらに好ましくは500 ppm以下である。硫黄含有量が1,000 ppm以下では、全ての硫黄が構造中に取り込まれても、初期容量は、理論容量の90%をとりだす事は可能であり、また、不純物としての硫酸塩及び硫酸物は換出されない。1,000 ppmを越えると、この硫黄の作用については明らかにされていないが、硫黄は、リチウムマンガン酸化物中において硫酸根として存在し、複合酸化物中の2価のMnと結合してしまい、4価のMn種を増加させてしまい、容量を低下させる。又は、硫黄が酸素と置換され、（デ）インターカレーションするリチウムと結合してしまい、サイクル特性を低下させてしまう等が考えられる。

【0008】尚、硫黄含有量の測定装置（堀場製作所製硫酸分析装置EMIA-2200）の検出限界は0.1 ppmであり、それ以下は0 ppmとする。

【0009】又、本発明で使用されるリチウムマンガン酸化物は、スピネル型構造を有し、化学式 $LiMn_2O_4$ 等で表されるものである。

【0010】本発明の製造方法は、マンガン原料とリチウム原料とを混合し、加熱処理する。この場合の混合は、マンガン原料およびリチウム化合物を、均一な混合物にできる方法であればいかなる方法でも良く、例えば、ボールミル等による湿式混合およびあるいは乾式混合、該マンガン化合物及び該リチウム化合物をスラリーとしたものを噴霧乾燥し、均一混合物を得る方法が例示できる。

【0011】又、本発明で使用されるリチウム化合物は、硫黄濃度がリチウムマンガン酸化物を形成した時に 1000 ppm 以下となるようなし_i-化合物であれば特に限定はされないが、例えば、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等の該加熱処理温度で分解してMn酸化物と反応するものが使用できる。又、加熱処理により得られるリチウムマンガン酸化物のリチウム／マンガン比は $\text{Li}/\text{Mn} = 0.95 \sim 1.20 / 2.00$ が好ましい、さらに加熱処理温度は $400 \sim 900^\circ\text{C}$ 、処理時間は1時間～40時間が好ましい。

【0012】本発明で使用されるマンガン原料は硫黄濃度がリチウムマンガン酸化物を合成した時に 1000 ppm 以下となるようなMn原料であれば特に限定はされないが、例えば、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 $\gamma-\text{MnOOH}$ 等が熱分解が容易である理由から好ましい。

【0013】本発明の二次電池で用いる負極活性物質には、金属リチウム、リチウム合金並びにリチウム又はリチウムイオン吸蔵放出可能な物質を用いることができる。リチウム合金としては、例えばリチウム／アルミニウム合金、リチウム／スズ合金、リチウム／鉛合金等が例示される。またリチウムを吸蔵放出可能な化合物としては、グラファイトや黒鉛等の炭素質材料や、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等の酸化鉄、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 等の酸化コバルト等の金属酸化物が例示される。

【0014】また、本発明のリチウム二次電池で用いる電解質としては、特に制限はないが、例えば、炭酸プロピレン、炭酸ジエチレン等のカーボネート類、スルホラン、ジメトキシエタン等のスルホラン類、アープチロラン、ジメトキシエタン等のスルホラン類、アープチロラン、ジメトキシエタン等のスルホラン類、アープチロ

X線回折測定：測定機種	
照射X線	
測定モード	
スキヤン条件	
計測時間	
測定範囲	
硫黄分析	：測定機種
200	測定感度

実施例1 リチウムマンガン複合酸化物の製造
硫黄含有量が 200 ppm の Mn_2O_3 と Li_2CO_3 を $\text{Li}/\text{Mn} = 1.10 / 2.0$ で混合後、 $1\text{ ton}/\text{cm}^2$ の圧力で 20 mm のペレットとした後、大気中で室温から 650°C まで 3.25 時間で昇温し、 650°C で 10 時間保持した後、室温まで 6 時間で降温して、リチウムマンガン酸化物を得た。得られた化合物のX線回折パターンを図2に示す。

【0021】実施例2

硫黄含有量が 500 ppm の Mn_3O_4 と LiNO_3 を $\text{Li}/\text{Mn} = 0.985 / 2.0$ で混合後、 $1\text{ ton}/\text{cm}^2$ の圧力で 20 mm のペレットとした後、大気中で室温から 800°C まで 4 時間で昇温し、 800°C で 10

クトン等のラクトン類、ジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも1種類以上の有機溶媒中に過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、トリフルオロメタン酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも1種類以上を溶解したものや、無機系又は有機系のリチウムイオン導電性の固体電解質を用いることができる。

【0015】本発明では、本発明のリチウムマンガン酸化物を正極活性物質に使用し、以上述べてきた様な負極活性物質及びリチウム塩含有非水電解質を用いて、リチウム二次電池を構成すると、従来のリチウムマンガン酸化物使用の二次電池では達成できなかった $3.5 \sim 4.5\text{ V}$ の作動電位で高放電容量で安定した充放電サイクル性を発揮するだけでなく、含有硫黄量が非常に少ないのでサイクル安定性に優れた二次電池を得ることができることを見出だし本発明を完成した。

【0016】本発明で得られたりチウムマンガン酸化物を正極活性物質に用いて、図1に示す電池を構成した。

【0017】図中において、1：正極リード線、2：正極集電用メッシュ、3：正極、4：セバレータ、5：負極、6：負極集電用メッシュ、負極用リード線、8：容器、を示す。

【0018】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0019】

【実施例】なお、本発明の実施例及び比較例におけるX線回折測定、化合物中の含有硫黄量は以下の方法で測定した。

【0020】

マックサイエンス社製MXP3

Cu K α 線
ステップスキャン
2θとして 0.04°
5秒
2θとして 10° から 70°

堀場製作所製金属中硫黄分析装置EMIA-2

0.00001%

時間保持した後、室温まで 8 時間で降温して、リチウムマンガン酸化物を得た。得られた化合物のX線回折パターンを図2に示す。

【0022】実施例3

硫黄含有量が $1,000\text{ ppm}$ の $\gamma-\text{MnOOH}$ と Li_2CO_3 を $\text{Li}/\text{Mn} = 1.20 / 2.0$ で混合後、成型造粒後、大気中で室温から 900°C まで 4.5 時間で昇温し、 900°C で 10 時間保持した後、室温まで 9 時間で降温して、リチウムマンガン酸化物を得た。得られた化合物のX線回折パターンを図2に示す。

【0023】比較例1

Mn源として硫黄含有量が $3,000\text{ ppm}$ の電解二酸化マンガン($\gamma-\text{MnO}_2$)を使用した以外は、実施

例1と同様にしてリチウムマンガン酸化物を得た。得られた化合物のX線回折パターンを図2に示す。

【0024】実施例4「電池の構成」

実施例1～3及び比較例1で製造したリチウムマンガン複合酸化物を、導電剤のポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックとの混合物（商品名：TAB-2）を、重量比で2:1の割合で混合した。混合物の7.5mgを1ton/cm²の圧力で、18mmのメッシュ（SUS316）上にペレット状に成形した後、200°Cで5時間、減圧乾燥処理を行った。

【0025】これを、図1の3の正極に用いて、図1の5の負極にはリチウム箔（厚さ0.2mm）から切り抜いたリチウム片を用いて、電解液にはプロピレンカーボネートに過塩素酸リチウムを1mol/dm³の濃度で溶解したものと図1の4のセパレーターに含浸させて、断面積2.5cm²の図1に示した電池を構成した。

【0026】実施例5「電池性能の評価」

上記方法で作成した電池を用いて、1.0mA/cm²の一定電流で、電池電圧が4.5から3.5Vの間で充放電を繰り返した。1サイクル目の放電容量に対する20サイクル目の放電容量の割合、即ち容量維持率を、各々の硫黄含有量と共に以下の表1に示した。

【0027】

【表1】

	硫黄含有量 (ppm)	初期容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例1	150	128	97
実施例2	450	122	95
実施例3	940	125	92
比較例1	2,500	125	80

【0028】

【発明の効果】以上述べてきたとおり、本願発明のリチウムマンガン酸化物は、含有硫黄量が0.1～1000ppmの複合酸化物であり、その複合酸化物を正極に使用することにより、従来にはないサイクル特性の優れた二次電池が構成できる。

【図面の簡単な説明】

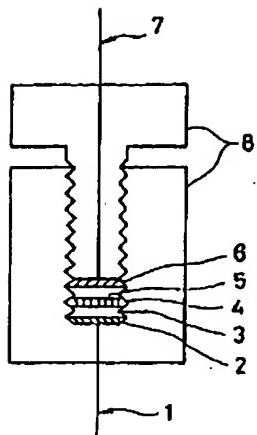
【図1】実施例4で構成した電池の実施態様を示す断面である。

【符号の説明】

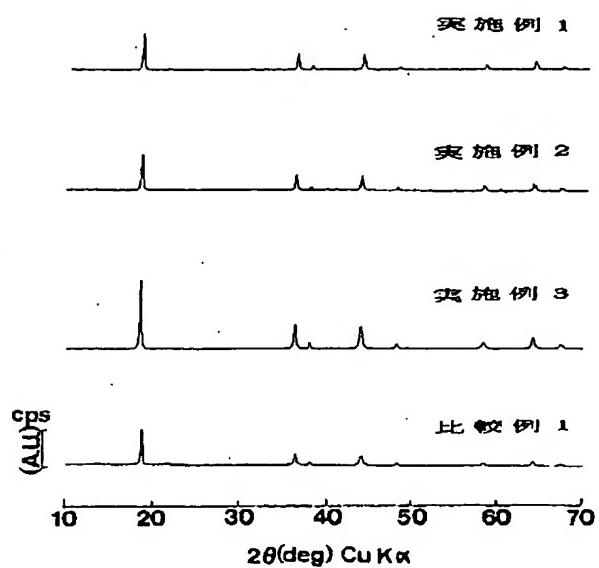
- 1 正極リード線
- 2 正極集電用メッシュ
- 3 正極
- 4 セパレーター
- 5 負極
- 6 負極集電用メッシュ
- 7 負極用リード線
- 8 容器

【図2】実施例1、実施例2、実施例3、比較例1で製造したリチウムマンガン酸化物の、X線回折図を示す図である。

【図1】



【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)